

013027771

WPI Acc No: 2000-199622/ 200018

Formation of pattern made of thin film of metal oxide and composition for forming pattern made of thin film of metal oxide

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2000009955	A	20000114	JP 98175960	A	19980623	200018 B
---------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 98175960 A 19980623

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2000009955	A	10	G02B-006/13		
---------------	---	----	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 2000009955 A

NOVELTY - The formation comprises: (a) forming a photosensitive layer containing a sublimating organic metal complex and a silicon-based high-molecular compound on a base material; (b) selectively exposing the given region of the photosensitive layer to form the latent image of a pattern made of a thin film; (c) heating, drying the photosensitive layer; (d) removing the complex at the nonexposed portion.

USE - The method and the composition are used in forming the pattern made of the thin film of the metal oxide and find their applications in an inorganic optical waveguide, photonic band, or interference mirror.

ADVANTAGE - The inorganic optical waveguide, the photonic band, the interference mirror have low transmission loss, superior heat resistance.

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-9955(P2000-9955A)

(43)【公開日】

平成12年1月14日(2000. 1. 14)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成12年1月14日(2000. 1. 14)

## Technical

(54)【発明の名称】

金属酸化物薄膜のパターン形成方法および金属酸化物薄膜パターン形成用組成物

(51)【国際特許分類第7版】

G02B 6/13

G03F 7/004 501

7/40 521

H01L 21/027

【FI】

G02B 6/12 M

G03F 7/004 501

7/40 521

H01L 21/30 502 R

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

10

【テーマコード(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 9955 (P2000 - 9955A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 January 14 days (2000.1 . 14)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 January 14 days (2000.1 . 14)

(54) [Title of Invention]

PATTERN FORMATION METHOD OF METAL  
OXIDE THIN FILM AND COMPOSITION FOR  
METAL OXIDE THIN FILM PATTERN FORMATION

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G02B 6/13

G03F 7/004 501

7/40521

H01L 21/027

[FI]

G02B 6/12 M

G03F 7/004 501

7/40521

H01L 21/30 502 R

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

10

[Theme Code (For Reference)]

JP2000009955A

2000-1-14

2H0252H0472H096

【F ターム(参考)】

2H025 AA10 AB14 AB16 AB17 AB20 AC01  
AD01 CB32 CB33 CC20 FA12 FA14 FA28  
2H047 AA03 EE02 EE04 EE05 EE21 EE22  
EE24 GG05 2H096 AA25 AA26 BA01 BA20  
EA02 FA01 HA27 HA30

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平10-175960

(22)【出願日】

平成10年6月23日(1998. 6. 23)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003078

【氏名又は名称】

株式会社東芝

【住所又は居所】

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

平岡 俊郎

【住所又は居所】

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式  
会社東芝研究開発センター内

(72)【発明者】

【氏名】

松本 一紀

【住所又は居所】

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式  
会社東芝研究開発センター内

2 H0252H0472H096

[F Term (For Reference)]

2 H025 AA10 AB14 AB16 AB17 AB20 AC01 AD01 CB32  
CB33 CC20 FA12 FA14 FA28 2H047 AA03 EE02 EE04  
EE05 EE21 EE22 EE24 GG05 2H096 AA25 AA26 BA 01  
BA 20 EA02 FA01 HA27 HA30

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10 - 175960

(22) [Application Date]

1998 June 23 days (1998.6 . 23)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003078

[Name]

TOSHIBA CORPORATION (DB 69-054-3517 )

[Address]

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Saiwai-ku  
Horikawa-cho 72

(72) [Inventor]

[Name]

Hiraoka Toshiro

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Saiwai-ku  
Komukai Toshiba-cho 1 Toshiba Corporation (DB  
69-054-3517 ) research and development center

(72) [Inventor]

[Name]

Matsumoto Kazuki

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Saiwai-ku  
Komukai Toshiba-cho 1 Toshiba Corporation (DB  
69-054-3517 ) research and development center

(72)【発明者】

【氏名】

早瀬 修二

【住所又は居所】

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

69-054-3517 ) research and development center

(72) [Inventor]

[Name]

Hayase Shuji

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Saiwai-ku  
Komukai Toshiba-cho 1 Toshiba Corporation (DB  
69-054-3517 ) research and development center

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】

鈴江 武彦 (外6名)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100058479

[Patent Attorney]

[Name]

Suzue Takehiko (6 others )

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトニックバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成でき、かつ半導体微細加工における表面イメージング工程や、微細金属配線パターンの形成に有用な、金属酸化物薄膜パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】

基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜パターンの形成方法である。

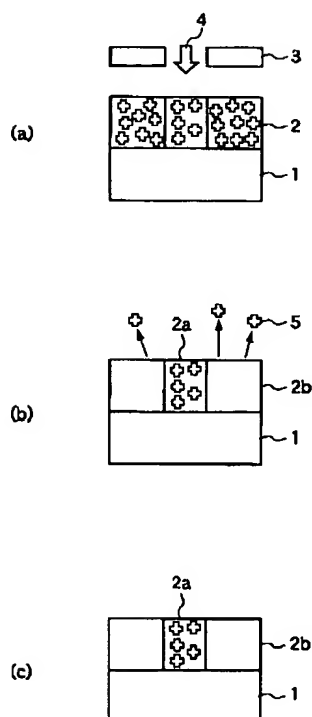
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Be able to form optical waveguide and photo nick band, interference mirror or other refractive index distribution of inorganic type to which propagation loss is small, is superior in the heat resistance, formation method of useful, metal oxide thin film pattern is offered to formation of surface imaging step and fine metallization pattern at same time in semiconductor microfabrication.

[Means to Solve the Problems]

On substrate, selectively exposing predetermined domain of step. aforementioned photosensitive layer which forms photosensitive layer which includes sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound, thermal drying doing step. which forms latent image of thin film pattern and photosensitive layer where latent image of aforementioned thin film pattern was formed, it is a formation method of metal oxide thin film pattern which possesses step which removes the sublimed organometallic complex of unexposed part.



# Claims

## 【特許請求の範囲】

### 【請求項 1】

基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、

前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜のパターン形成方法。

### 【請求項 2】

前記昇華性有機金属錯体はアセチルアセトン錯体誘導体である請求項 1 に記載の金属酸化物薄膜パターンの形成方法。

### 【請求項 3】

昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する金属酸化物薄膜パターン形成用組成物。

### 【請求項 4】

## [Claim(s)]

### [Claim 1]

On substrate, step. which forms photosensitive layer which includes sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound

selectively exposing predetermined domain of aforementioned photosensitive layer, thermal drying doing step. which forms latent image of thin film pattern and photosensitive layer where latent image of aforementioned thin film pattern was formed, pattern formation method of the metal oxide thin film which possesses step which removes sublimed organometallic complex of unexposed part.

### [Claim 2]

As for aforementioned sublimed organometallic complex formation method. of metal oxide thin film pattern which is stated in Claim 1 which is a acetylacetone complex derivative

### [Claim 3]

composition. for metal oxide thin film pattern formation which contains sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound

### [Claim 4]

基材上に、昇華性有機金属錯体を含む感光層を形成する工程、

前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、

前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程、および前記加熱乾燥後の感光層の露光部に金属を析出させる工程を具備する金属微細パターンの形成方法。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物薄膜パターンの形成方法に係り、特に、光ファイバー、光導波路、半導体レーザー(LD)、フォトダイオード(PD)またはレンズ等の光学素子に光結合される光導波路、あるいはフォトニックバンド、干渉鏡など微細かつ周期的屈折率分布パターンや、微細金属パターン形成や半導体微細加工に用いられる表面イメージング法に適用できる金属酸化物薄膜パターンの形成方法、およびこれに用いられる組成物に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来の高速広帯域通信システムに向けた光・電気混載マルチチップモジュールなどや光インターコネクション技術への応用を目的とした表面実装型の光導波路の開発が精力的に行なわれている。

こうした光導波路は、配線長が数ミリ以下のチップ内配線から数センチ程度のモジュール内配線、さらには数10センチ程度のボード内光配線まで、幅広い応用が期待されている。

このような光配線は、電磁ノイズの影響を受け難く、また電磁ノイズの発生量が非常に小さい。

しかも、信号遅延などによる処理速度の低下を大幅に抑制することができるなど、今後重要性がさらに高まっていくことが予想される。

On substrate, step. which forms photosensitive layer which includes the sublimed organometallic complex

selectively exposing predetermined domain of aforementioned photosensitive layer, step. which forms latent image of thin film pattern

thermal drying doing photosensitive layer where latent image of aforementioned thin film pattern was formed, step. and description above which remove sublimed organometallic complex of unexposed part formation method. of metal fine pattern which possesses step which precipitates metal to exposed part of photosensitive layer after thermal drying

### [Description of the Invention]

#### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

this invention relates to formation method of metal oxide thin film pattern, especially, optical fiber, optical waveguide, semiconductor laser (LD), photodiode (PD) or in lens or other optical element such as optical waveguide, or photonic band, interference mirror which optical coupling is done, is used for this the formation method, of metal oxide thin film pattern which can be applied to fine and periodic refractive index distribution pattern and surface imaging method which is used for fine metal pattern formation and semiconductor microfabrication and composition which regards.

#### [0002]

#### [Prior Art]

Optical \*electricity mixed loading multichip module etc which is directed to the conventional high speed broadband communication system and development of optical waveguide of surface mounting type which designates the application to optical yne tar connection technology as objective is done in the aggressive.

As for such optical waveguide, wire length from metallization inside chip below the several millimeters metallization, inside module of several centimeter extent furthermore to the optical circuitry inside board of several 10 centimeter extent, broad application is expected.

This kind of optical circuitry is difficult to receive influence of electromagnetic noise, in addition generated amount of electromagnetic noise is very small.

Furthermore, greatly can be controled decrease of processing speed with such as signal delay such as, in future importance furthermore increases, it is expected.

## 【0003】

上述したような表面実装型の光導波路としては、有機材料から無機材料にいたるまで様々なものが検討されている。

例えば、アクリル樹脂などの有機高分子を用いたものは比較的容易に成形加工が可能であり、非線形光学色素などを劣化させないような低温での加工プロセスが行なうことが可能であるといった利点を有している。

しかしながら、アクリル樹脂などの有機高分子は耐熱性に劣っており、ポリイミドなどを用いたところで耐熱性は十分に改善されていないのが現状である。

また、一般に多くの有機化合物中に存在する炭素-水素結合に起因する赤外線吸収のために、赤外領域での伝搬損失が大きい。

炭素-水素結合を炭素-フッ素結合に置換することによって伝搬損失を低減することができるものの、この場合にはコストの点で問題がある。

## 【0004】

一方、二酸化ケイ素を主体とした無機系の光導波路は、耐熱性に優れ、赤外領域の伝搬損失も低いなど優れた特性を有している。

しかしながら、一般的な二酸化ケイ素系の光導波路の製造方法には、CVD 工程や RIE 工程などを含む多段階の複雑なリソグラフィ工程が必要とされる。

## 【0005】

以上のような点から、光学的特性が優れた無機系光導波路を簡便に低コストでかつ比較的低温で製造する加工プロセスが求められている。

こうした加工プロセスとしては、例えば、アセチルアセトンなどの有機配位子で修飾することにより反応性を抑制した金属酸化物ゾルを基板に塗布して感光層を形成し、パターン露光により有機配位子を光分解して露光部のゲルの架橋を進行させ、未露光部を洗浄剥離することによって金属酸化物のネガパターンを得る方法が提案されている（新毛ら、Jpn.Appl.Phys.,33,L1181(1994)）。

さらに、ポリシラン膜をパターン露光して、光酸化した露光部に選択的に金属酸化物ゾルを浸透させた後、全面露光してポリシランを酸化し、最後に洗浄により除去して金属酸化物薄膜パタ

## 【0003】

From organic material until inorganic material various ones are examined as optical waveguide of surface mounting type an above-mentioned way.

As for those which use for example acrylic resin or other organic polymer being relatively easily molding and fabrication possible, nonlinear optics dye etc, fabrication process with kind of low temperature which doesnot deteriorate does, it has possessed benefit that is possible.

But, being a place where acrylic resin or other organic polymer is inferior to heat resistance, uses the polyimide etc as for heat resistance fact that it is not improved to the fully is present state.

In addition, because of infrared absorption which originates in carbon-hydrogen bond which exists generally in many organic compound, propagation loss with infrared domain is large.

Although propagation loss can be decreased in carbon-fluorine connection carbon-hydrogen bond is substituted with , in this case there is a problem in point of cost.

## 【0004】

On one hand, optical waveguide of inorganic type which designates silicon dioxide as the main component is superior in heat resistance, also propagation loss of infrared domain such as is low has had characteristic which is superior.

But, complex lithography step of multiple steps which includes CVD step and RIE step etc is needed in manufacturing method of optical waveguide of general silicon dioxide type.

## 【0005】

Like above from point, simply and fabrication process which is produced with relatively low temperature is sought inorganic type optical waveguide where optical properties is superior with the low cost.

As such fabrication process, coating fabric doing metal oxide sol which controls the reactivity by decorating with for example acetylacetone or other organic ligand in substrate, it forms photosensitive layer, photodecomposition doing organic ligand with pattern exposure , advancing crosslinking of the gel of exposed part, unexposed part washing it peels off, method which obtains negative pattern of metal oxide with is proposed, (New wool and others, Jpn.Appl.Phys.,33,L1181 (1994)).

Furthermore, pattern exposure doing poly silane film, after permeating, entire surface exposing selectively metal oxide sol to exposed part which photooxidation it does, oxidation it does poly silane, lastly it removes and with washing method

ーンを形成する方法が開示されている(特開平 7-92695 号公報)。

これらの方法は、比較的簡便な工程で金属酸化物パターンを形成することができるものの、空気層をクラッドとする以外は、クラッド層を別途作製しなければならない。

また後者の手法においては、ポリシランの側鎖に結合した炭化水素基が残留して伝搬損失が大きくなるおそれがあり、さらにゾル中に水酸基などの反応性基が必要なため、ゾル液の保存安定性が問題となっていた。

#### 【0006】

また上述したような溶剤現像を用いる方法では、フォトニックバンド構造や干渉鏡など、膜厚方向に周期的な屈折率変化が必要とされる素子を製造することは極めて困難である。

例えば、多層型の光・電気混載チップなどの場合には、基板に対して垂直方向に光を取り出すために、基板に対して 45° の角度に形成された反射鏡が必須である。

こうした反射鏡としては、反射効率を高めるために周期的な屈折率分布を有する干渉鏡が好ましい。

しかしながら、干渉鏡を基板に対して 45° に設置するには、導波路膜の所望の部位に膜厚方向から 45° 傾いた方向に微細な屈折率分布を形成する必要がある。

しかしながら、従来の CVD 工程や RIE 工程等を用いる方法や溶剤現像方式では、そのような立体的な屈折率分布を形成することが非常に困難であった。

#### 【0007】

溶剤現像を用いずに無機物質中に屈折率分布を形成する方法として、感光性有機金属化合物を含浸させた金属多孔質膜を用いる方法が開示されている (SPIE 予稿集、2288,580~588(1994))。

この方法では、ゾルゲル法によって形成した金属酸化物の多孔質膜に光反応性の有機金属化合物を含浸させることによって感光性の膜を形成し、この膜をパターン露光して露光部の感光性有機金属化合物を光分解する。

which forms metal oxide thin film pattern is disclosed, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-92695 disclosure ).

As for these method, although metal oxide pattern can be formed with therelatively simple step, other than designating air layer as the cladding, cladding layer must be produced separately.

In addition hydrocarbon group which is connected to side chain of poly silane regarding technique of the latter, remaining, there is a possibility propagation loss becoming large, because furthermore hydroxy group or other reactive group is necessary in sol, storage stability of sol liquid had become problem.

#### [0006]

In addition with method which uses solvent development an above-mentioned way, as for such as photo nick band structure producing element where the periodic index of refraction change is needed in film thickness direction and interference mirror quite it is difficult.

In case of optical \*electricity mixed loading chip or other of for example multilayer type, the reflective mirror which was formed to angle of 45 deg in order to remove light to perpendicular direction vis-a-vis substrate, vis-a-vis substrate is necessary.

As such reflective mirror, interference mirror which possesses periodic refractive index distribution in order to raise reflection efficiency is desirable.

But, interference mirror is installed in 45 deg vis-a-vis the substrate, in desired site of waveguide film 45 deg it is necessary to form the microscopic refractive index distribution in direction which tilts from film thickness direction.

But, with method and solvent development system which use conventional CVD step and the RIE step etc, that kind of steric refractive index distribution is formed was very difficult .

#### [0007]

Without using solvent development method which uses metal porous film which impregnates photosensitive organometallic compound as method which forms refractive index distribution in inorganic substance, is disclosed, (SPIE abstracts, 2288,580~588 (1994)).

With this method, film of photosensitive is formed in porous film of the metal oxide which was formed with sol-gel method organometallic compound of photoreactivity is impregnated with, this film pattern exposure is done and photosensitive organometallic compound of exposed part photodecomposition is done.



光分解された露光部の金属化合物は、多孔質膜と化学結合し、一方未露光部の有機金属化合物は加熱などの手法により揮発する。

このため露光後加熱すると、露光部は有機金属化合物に由来する金属種が金属酸化物マトリックス中にドーパされた状態となり、屈折率パターンを形成することができる。

【0008】

この方法を用いることによって溶剤現像することなく、無機物質中に屈折率分布を形成することが可能である。

しかしながら、ソルゲル膜を形成するためのソルゲル溶液は保存安定性が十分でなく、金属多孔質膜を緻密化するには 700 deg C 以上という高温での熱処理が必要であるので、プラスチック基板を用いることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来の無機系光導波路の製造方法では、CVD 工程や RIE 工程を含む複雑かつ比較的高温のプロセスが必要とされている。

塗布工程を含んだ製造方法の場合にはクラッド層を別途作製する必要があり、伝搬損失もポリシラン側鎖の残留に起因して大きい。

また、ソル液は十分な保存安定性を有していないので、工程管理や品質管理が煩雑であり、加えて、フォトニックバンドや干渉鏡など膜厚方向の立体的な微細屈折率分布を形成することは極めて困難であった。

【0010】

そこで本発明は、伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトニックバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成でき、かつ半導体微細加工における表面イメージング工程や微細金属配線パターンの形成に有用な、金属酸化物薄膜パターンを簡便に形成し得る方法を提供することを目的とする。

【0011】

また本発明は、上述したような金属酸化物薄膜パターンを形成するための組成物を提供することを目的とする。

porous film and chemical bond it does metal compound of exposed part which photodecomposition is done, on one hand organometallic compound of unexposed part volatilization does with the heating or other technique .

Because of this when post-exposure bake it does, as for exposed part metal type which derives in organometallic compound becomes state which dope is done in metal oxide matrix, can form index of refraction pattern.

【0008】

This method is used, refractive index distribution is formed is possible in the inorganic substance without solvent development doing depending upon .

But, because as for sol gel solution in order to form sol gel film storage stability not to be a fully, densification to do metal porous film, thermal processing with high temperature, 700 deg C or greater is necessary, plastic substrate could not be used.

【0009】

[Problems to be Solved by the Invention]

Above-mentioned way, with manufacturing method of conventional inorganic type optical waveguide, process of complicated and relatively high temperature which include CVD step and RIE step is needed.

In case of manufacturing method which includes coating process it is necessary to produce cladding layer separately, also propagation loss originates in remain of poly silane side chain and is large.

In addition, because sol liquid it has not possessed sufficient storage stability, the process control and quality control being troublesome, adding, such as photo nick band and interference mirror to form quite it was difficult steric fine refractive index distribution of film thickness direction.

【0010】

Then be able to form optical waveguide and photo nick band, interference mirror or other refractive index distribution of inorganic type to which as for this invention, propagation loss is small, is superior in heat resistance, method which can form useful, metal oxide thin film pattern simply in formation of surface imaging step and fine metallization pattern at same time in semiconductor microfabrication is offered makes objective.

【0011】

In addition this invention offers composition in order to form metal oxide thin film pattern as above-mentioned way makes objective.

さらに本発明は、半導体微細加工における微細金属配線パターンを簡便に形成し得る方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜のパターン形成方法を提供する。

【0013】

また本発明は、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を提供する。

さらに本発明は、基材上に、昇華性有機金属錯体を含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程、および前記加熱乾燥後の感光層の露光部に金属を析出させる工程を具備する金属微細パターンの形成方法を提供する。

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のパターン形成方法において、基材上に形成された感光層の所定の領域を選択的に露光すると、露光部の感光層中に含有される昇華性有機金属錯体は光分解などにより昇華性を損失する。

同時に加水分解などの反応を経て、昇華性有機金属錯体はマトリックスのケイ素系高分子化合物と結合し、感光層に潜像が形成される。

しかる後に感光層を加熱乾燥、好ましくは真空加熱乾燥すると、感光層の未露光部においては昇華性有機金属錯体が昇華してケイ素系高分子化合物からなるマトリックスから除去される。

Furthermore as for this invention, method which can form fine metallization pattern in semiconductor microfabrication simply is offered makes objective.

[0012]

[Means to Solve the Problems]

In order to solve above-mentioned problem, this invention, on substrate, predetermined domain of step. aforementioned photosensitive layer which forms photosensitive layer which includes sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound selectively exposing, the thermal drying doing step. which forms latent image of thin film pattern and photosensitive layer where latent image of aforementioned thin film pattern was formed, pattern formation method of metal oxide thin film which possesses step which removes the sublimed organometallic complex of unexposed part is offered.

[0013]

In addition this invention offers composition for metal oxide thin film pattern formation which contains sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound.

Furthermore this invention, on substrate, predetermined domain of step. aforementioned photosensitive layer which forms photosensitive layer which includes sublimed organometallic complex selectively exposing, thermal drying doing photosensitive layer where latent image of the step. aforementioned thin film pattern which forms latent image of thin film pattern was formed, step. and description above which remove sublimed organometallic complex of the unexposed part formation method of metal fine pattern which possesses step which precipitates metal to exposed part of photosensitive layer after thermal drying is offered.

[0014]

Below, this invention is explained in detail.

Regarding to pattern formation method of this invention, when selectively it exposes the predetermined domain of photosensitive layer which was formed on substrate, sublimed organometallic complex which is contained in photosensitive layer of exposed part loses sublimed with photodecomposition etc.

Passing by hydrolysis or other reaction simultaneously, it connects sublimed organometallic complex with silicon polymeric compound of matrix, latent image is formed to photosensitive layer.

After that when photosensitive layer thermal drying, preferably vacuum heating and drying is done, sublimed organometallic complex sublimation doing regarding unexposed part of photosensitive layer, it is removed from matrix which consists of silicon polymeric compound.

一方、感光層の露光部では昇華性有機金属錯体は分解しているため加熱しても昇華せず、その中心金属が酸化物などの形態で残留する。

この結果、感光層の露光部は、昇華性有機金属錯体の中心金属元素でケイ素系高分子化合物がドーピングされた状態となり、未露光部ではこのような状態は生じない。

こうして、感光層の露光部と未露光部とで、屈折率分布型の光導波路パターン等への応用が可能な金属酸化物薄膜のパターンを形成することができる。

この際、昇華性有機金属錯体が分散するマトリックスは多孔質でない微密な樹脂層であるために、加工精度がよく、微細なパターンも形成可能となる。

【0015】

本発明の金属酸化物薄膜パターンの形成方法においては、まず、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する感光層を基材上に形成する。

基材は平面状でも曲面状でもよく、その材質も何等限定されない。

例えば、シリコン基板や石英基板等、金属酸化物薄膜パターンがその上に形成され得る任意の基材を用いることができる。

【0016】

昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する感光層は、例えば本発明の金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を用いて形成することができる。

ここで、本発明のパターン形成用組成物について説明する。

【0017】

本発明の組成物に配合され得る昇華性有機金属錯体としては、配位子の構造や中心金属の種類について特に限定されないが、常温あるいは減圧下、50 deg C から 200 deg C 程度の加熱温度で昇華するものが望ましい。

さらに空気中において安定で、昇華温度において分解反応が同時進行しないものがよい。

matrix which consists of silicon polymeric compound.

On one hand, with exposed part of photosensitive layer as for sublimed organometallic complex because it disassembles, heating, sublimation it does not do, center metal is the oxide or other morphological form and it remains.

As a result, as for exposed part of photosensitive layer, silicon polymeric compound becomes state which doping is done with center metal element of sublimed organometallic complex, with unexposed part as for this kind of state does not occur.

In this way, with exposed part and unexposed part of photosensitive layer, pattern of metal oxide thin film whose application to optical waveguide pattern etc of refractive index distribution type is possible can be formed.

In this case, as for matrix which sublimed organometallic complex disperses because it is a minute dense resin layer which is not a porous, machining accuracy is good, also the microscopic pattern becomes formable.

[0015]

Regarding formation method of metal oxide thin film pattern of this invention, first, photosensitive layer which contains sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound is formed on substrate.

substrate with flat surface and is good with curved surface shape, either material is not limited what etc.

substrate of option where metal oxide thin film pattern can be formed on that such as for example silicon substrate and quartz substrate can be used.

[0016]

It can form photosensitive layer which contains sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound, making use of composition for metal oxide thin film pattern formation of for example this invention.

Here, you explain concerning composition for pattern formation of this invention.

[0017]

As sublimed organometallic complex which can be combined in composition of this invention, especially it is not limited concerning structure of ligand and the types of center metal. Under ambient temperature or vacuum, from 50 deg C those which sublimation are done are desirable with heating temperature of 200 deg C extent.

Furthermore in air those which decomposition reaction does not advance simultaneously, in sublimation temperature in stability are good.

【0018】

具体的には、昇華性有機金属錯体としては、例えばアセチルアセトン錯体などのβ-ジケトン錯体類が挙げられ、以下に示すような錯体は適切な昇華性を有しているので良好に用いられる。

Al(AA)<sub>3</sub>、Be(AA)<sub>2</sub>、Ca(AA)<sub>2</sub>、Cd(AA)<sub>2</sub>、Co(AA)<sub>3</sub>、Cr(AA)<sub>3</sub>、Cu(AA)<sub>2</sub>、Eu(AA)<sub>3</sub>、Fe(AA)<sub>3</sub>、Ga(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Mn(AA)<sub>2</sub>、Pb(AA)<sub>2</sub>、Pt(AA)<sub>2</sub>、Rh(AA)<sub>3</sub>、Ru(AA)<sub>3</sub>、Sc(AA)<sub>3</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、UO<sub>2</sub>(AA)<sub>2</sub>、Zn(AA)<sub>2</sub>、およびZr(AA)<sub>4</sub>等である。

なお、AAはアセチルアセトナト配位子を示している。

【0019】

これらのアセチルアセトナト錯体は、末端メチル基の代わりにトリフルオロプロピル基が導入されていてよい。

上述した錯体のなかでも、Al(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、およびZr(AA)<sub>4</sub>は、昇華性に優れている点から特に好ましい。

【0020】

昇華性有機金属錯体は、ケイ素系高分子化合物との組合せや用途などに応じて適宜選択して用いることができる。

本発明を高コントラストのパターン、例えば光導波路に適用する場合、露光部と未露光部とでの屈折率差を大きくすることが望まれる。

そのためには、昇華性有機金属錯体の金属種としては、その金属種が単独で金属酸化物を形成した際の屈折率とケイ素酸化物の屈折率との差が、できるだけ大きいものであることが好ましい。

【0021】

本発明のパターン形成用組成物中における昇華性有機金属錯体の含有量は特に限定されないが、含有率が低すぎる場合には、露光後の感光層における露光部と未露光部とで十分な屈折率差が得られない。

一方、含有量が多すぎる場合には昇華性有機

【0018】

Concretely, for example acetylacetone complex or other;β-diketone complex be able to list type as sublimed organometallic complex,,because kind of complex which is shown below has had appropriate sublimed it is used satisfactorily.

Al(AA)<sub>3</sub>、Be(AA)<sub>2</sub>、Ca(AA)<sub>2</sub>、Cd(AA)<sub>2</sub>、Co(AA)<sub>3</sub>、Cr(AA)<sub>3</sub>、Cu(AA)<sub>2</sub>、Eu(AA)<sub>3</sub>、Fe(AA)<sub>3</sub>、Ga(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Mn(AA)<sub>2</sub>、Pb(AA)<sub>2</sub>、Pt(AA)<sub>2</sub>、Rh(AA)<sub>3</sub>、Ru(AA)<sub>3</sub>、Sc(AA)<sub>3</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、UO<sub>2</sub>(AA)<sub>2</sub>、Zn(AA)<sub>2</sub>、and Zr(AA)<sub>4</sub> etc.

Furthermore, AA has shown acetylacetonate ligand.

【0019】

As for these acetylacetonate complex, trifluoropropyl group may be introduced in place of terminal methyl basis.

Even in complex which description above is done, Al(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、and Zr(AA)<sub>4</sub> especially is desirable from point which is superior in sublimed.

【0020】

Selecting appropriately according to combination and application etc with silicon polymeric compound, you can use sublimed organometallic complex.

When this invention is applied to pattern、for example optical waveguide of high contrast, refractive index difference with of exposed part and unexposed part is enlarged, it is desired .

For that, metal type being alone as metal type of sublimed organometallic complex, the case where metal oxide was formed difference of index of refraction and index of refraction of silicon oxide, be as large as possible is something, it is desirable.

【0021】

content of sublimed organometallic complex in in composition for pattern formation of this invention especially is not limited. When content is too low, with exposed part and unexposed part in photosensitive layer after exposing sufficient refractive index difference is not acquired.

On one hand, when content is many, sublimed organometallic

金属錯体とケイ素系高分子化合物とが相分離して、不均一になるおそれがある。

このように不均一となると、例えば光導波路に用いる場合には、光学特性が著しく悪化してしまう。

また、本発明を表面イメージング法に適用する場合も、リソグラフィーパターンの解像度が極端に低下してしまう。

一般には、昇華性有機金属錯体の含有量は、ケイ素系高分子化合物に対して 1~50%であることが好ましく、さらには 5~15%であることがより好ましい。

ただし、本発明を微細金属配線パターンの形成に適用する場合には、その限りではない。

金属配線下地となる金属酸化物薄膜と金属配線パターンとの密着性を高めることができるので、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物などのマトリックスとは、ある程度相分離していることが望まれる。

相分離のためには、昇華性有機金属錯体の含有量をケイ素系高分子化合物などのマトリックス成分に対して 1~1000%程度とすることが好ましく、さらに好ましくは 50~200%である。

#### 【0022】

本発明のパターン形成用組成物に含有され得るケイ素系高分子としては、例えば、無機または有機ケイ素系高分子化合物、ケイ素系クラスターなどが挙げられる。

#### 【0023】

無機または有機ケイ素系高分子化合物としては、例えばポリシラン類、ポリシロキサン類、およびポリシラザン類などが挙げられ、その分子量は特に限定されないが、500~5,000,000 であることが好ましく、10,000~1,000,000 であることがより好ましい。

500 未満の場合には、成膜性が充分でなく、また分解、揮発してしまうおそれがある。

一方、5,000,000 を越えると、塗布する際に溶媒への溶解性が悪化するおそれがある。

ポリシラン類やポリシロキサン類の主鎖は直鎖状でも分岐状、ラダー状、デンドリマー状でもよい。

ただし、昇華性有機金属錯体の昇華を円滑に行なうためには、ポリシラン類の主鎖は直鎖状あるいはデンドリマー状であることが好ましく、ネ

complex and silicon polymeric compound doing phase separation, there is a possibility of becoming nonuniform.

This way when it becomes nonuniform, when it uses for for example optical waveguide, the optical property deteriorates considerably.

In addition, when this invention is applied to surface imaging method, resolution of the lithography pattern decreases extremely.

Generally, as for content of sublimed organometallic complex, it is 1 - 50% vis-a-vis the silicon polymeric compound, it is desirable, furthermore it is 5 - 15%, it is more desirable.

However, when this invention is applied to formation of fine metallization pattern, it is not limit.

adhesion of metal oxide thin film and metallization pattern which become metallization substrate is raised, because it is possible, certain extent phase separation it has done the sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound or other matrix, it is desired.

For phase separation, content of sublimed organometallic complex is designated as 1 - 1000% extent vis-a-vis silicon polymeric compound or other matrix component, it is desirable, furthermore it is preferably 50~200%.

#### [0022]

You can list for example inorganic or organic silicon polymeric compound, silicon cluster etc as silicon polymer which can be contained in composition for pattern formation of this invention.

#### [0023]

As inorganic or organic silicon polymeric compound, for example poly silanes, polysiloxane, and polysilazane etc are listed, molecular weight especially is not limited. 500 - 5,000,000 is, it is desirable, 10,000 - 1,000,000 is, it is more desirable.

In case under 500, film forming behavior not to be a satisfactory, in addition disassembly and there is a possibility volatilization of doing.

On one hand, when it exceeds 5,000,000, when coating fabric doing, there is a possibility solubility to solvent deteriorating.

main chain of poly silanes and polysiloxane in straight chain and is good in branched, ladder condition and dendrimer condition.

However, in order to do sublimation of sublimed organometallic complex smoothly, main chain of poly silanes is straight chain or dendrimer condition, it is desirable, it

ネットワーク状のものよりも高コントラストで良好なパターンを形成することができる。

また、ポリシラン類は、露光時あるいは加熱時に酸化されて体積が膨張する。

これが同時に起こる架橋三次元化による体積収縮を相殺することになるため、体積変化に起因したパターンの歪みやクラックなどの発生は抑制されて、良好なパターンを形成することができる。

【0024】

特に、側鎖にアルコキシ基を有するポリシラン類やポリシロキサン類は、膜中に残留する有機基を少なくすることができるので、膜の耐熱性を向上させるのに有効である。

また本発明を光導波路に適用する場合には、伝搬損失を低減することが可能となる。

側鎖にアルコキシ基を有するポリシラン類やポリシロキサン類としては、下記一般式(I)、(II)で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン類、および下記一般式(III)、(IV)で表わされる繰り返し単位を有するポリシロキサン類が挙げられる。

【0025】

【化1】



(上記一般式(I)、(II)中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、水素原子、または炭素数1~15の置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選択され、同一でも異なってもよい。)

【0026】

【化2】

can form satisfactory pattern with high contrast in comparison with those of network condition.

In addition, when exposing or when heating oxidation being done, the volume blistering does poly silanes.

Because it means to offset volume shrinkage with crosslinking three-dimensional conversion to which this happens simultaneously, strain and crack or other occurrence of pattern which originates in volume change being controlled, can form the satisfactory pattern.

【0024】

Especially, because poly silanes and polysiloxane which possess alkoxy group in side chain can make organic group which remains in film little, the heat resistance of film it is effective in order to improve.

In addition when this invention is applied to optical waveguide, propagation loss is decreased becomes possible.

Below-mentioned General Formula (I), poly silanes, and below-mentioned general formula which possess repeat unit which is displayed with (II) (III), you can list polysiloxane which possess repeat unit which is displayed with (IV) as poly silanes and polysiloxane which possess alkoxy group in side chain.

【0025】

[Chemical Formula 1]

(Above-mentioned General Formula (I), in (II),  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  to be selected from substituted or unsubstituted alkyl group, aryl group, aralkyl group of hydrogen atom, or carbon number 1~15, being same and differing, it is possible to be.)

【0026】

[Chemical Formula 2]



(上記一般式(III)、(IV)中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、水素原子、または炭素数 1~15 の置換もしくは非置換のアルキル基、アリーール基、アラルキル基から選択され、同一でも異なってもよい。)

前記一般式(I)~(IV)中に  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  として導入され得る非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、イソブチル基、ノルマルブチル基、およびヘキシル基等が挙げられる。

【0027】

これらのアルキル基に導入されて置換アルキル基を形成し得る置換基としては、例えば、トリフルオロメチル基、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、およびニトロ基等が挙げられる。

【0028】

また、非置換のアリーール基としては、例えばフェニル基およびナフチル基等が挙げられ、非置換のアラルキル基としては、例えば、フェニルエチル基およびフェニルプロピル基等が挙げられる。

【0029】

こうした非置換のアリーール基およびアラルキル基には、上述したような置換基が導入され得る。

また、側鎖として水素原子を有するポリシラン類またはポリシロキサン類は、加熱により Si-H 結合が酸化されて架橋するので、有機基の残留量を少なくすることができる。

【0030】

ケイ素系クラスターとしては、例えばシルセスキオキサン類などのかご状ポリシロキサンなどが用いられる。

(Above-mentioned general formula (III), in (IV),  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  to be selected from substituted or unsubstituted alkyl group, aryl group, aralkyl group of hydrogen atom, or carbon number 1~15, being same and differing, it is possible to be.)

Aforementioned General Formula (I) - in (IV) you can list for example methyl group, ethyl group, isopropyl group, tertiary butyl group, isobutyl group, n-butyl group, and the hexyl group etc as  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  as unsubstituted alkyl group which can be introduced.

【0027】

Being introduced by these alkyl group, you can list for example trifluoromethyl group, hydroxy group, alkoxy group, carbonyl group, cyano group, and nitro group etc as substituent which can form substituted alkyl group.

【0028】

In addition, you can list for example phenyl group and naphthyl group etc as unsubstituted aryl group, you can list the for example phenylethyl group and phenylpropyl group etc as unsubstituted aralkyl group.

【0029】

substituent an above-mentioned way can be introduced in such unsubstituted aryl group and aralkyl group.

In addition, because Si-H connection oxidation being done by heating, crosslinking it does poly silanes or polysiloxane which possesses hydrogen atom as side chain, residual amount of organic group can be made little.

【0030】

As silicon cluster, it can use for example silsesquioxane or other basket polysiloxane etc.

クラスターの分子量は特に限定されないが、300~3,000であることが好ましく、400~1,000であることがより好ましい。

300未満の場合には成膜性が充分でなく、昇華性有機金属錯体を昇華させるときに揮発してしまうおそれがある。

一方、3,000を越えると、塗布性、溶媒可溶性が悪化するおそれがある。

【0031】

なお、本発明の組成物には、上述した成分に加えてさらに光酸発生剤や光塩基発生剤が含まれていてもよい。

光酸発生剤とは、光の照射により酸を発生する化合物であり、例えばトリフェニルスルホニウムトリフレートのようなトリフェニルスルホニウム塩、ナフタルイミジルカンファースルフォネートのようなナフタルイミジル塩等が挙げられる。

光酸発生剤を配合する場合は、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して0.1~5%程度とすることが好ましい。

【0032】

また、光塩基発生剤は、光の照射により塩基を発生する化合物であり、例えばオルトニトロフェニルメチル基を有するみどり化学社製(商品名NBC-1)のような光塩基発生剤等が挙げられる。

光塩基発生剤を配合する場合は、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して0.1~5%程度とすることが好ましい。

【0033】

本発明のパターン形成用組成物は、ケイ素系高分子化合物に所定の割合で昇華性有機金属錯体を配合し、必要に応じて光酸発生剤等を加えて、乳酸エチル、酢酸エチル、PGMEA等のエステル類、キシレン、トルエン、アニソール、テトラヒドロフラン、および塩化メチレン等の溶媒に溶解して溶液として用いられる。

この溶液をディッピング法、スピンコート法、ドクターブレード法、またはソルベントキャスト法などによって基材上に塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を60~150 deg C程度で0.5~5分程度加熱することによって溶媒を除去して感光層が形成される。

感光層の膜厚は、塗布溶液濃度、塗布条件や用途等に応じて適宜決定することができ、例え

molecular weight of cluster especially is not limited. 300 - 3,000 is, it is desirable, 400 - 1,000 is, it is more desirable.

In case under 300 when film forming behavior not to be a satisfactory, sublimation doing sublimed organometallic complex, there is a possibility volatilization of doing.

On one hand, when it exceeds 3,000, there is a possibility coating property, solvent soluble deteriorating.

【0031】

Furthermore, furthermore photo acid generator and photo base generating agent to composition of the this invention, may be contained in addition to component which description above is done.

photo acid generator, with compound which generates acid due to the lighting of light, you can list ナ cover Lui ミジル salt etc like the triphenyl sulfonium salt, ナ cover Lui ミジル camphor sulfonate like for example triphenyl sulfonium triflate.

When photo acid generator is combined, compounded amount makes 0.1 - 5% extent vis-a-vis silicon polymeric compound, it is desirable.

【0032】

In addition, as for photo base generating agent, with compound which generates the base due to lighting of light, you can list photo base generating agent etc like Midori Chemical Co., Ltd. make (tradename NBC-1) which possesses for example ortho nitrophenyl methyl group.

When photo base generating agent is combined, compounded amount makes 0.1 - 5% extent vis-a-vis silicon polymeric compound, it is desirable.

【0033】

composition for pattern formation of this invention in silicon polymeric compound combines the sublimed organometallic complex at predetermined ratio, melting in ethyl lactate, ethylacetate, PGMEA or other esters, xylene, toluene, anisol, tetrahydrofuran, and methylene chloride or other solvent including the according to need photo acid generator etc, is used as solution.

Coating fabric doing this solution on substrate, with such as dipping method, spin coating method, doctor blade method, or solvent casting method it forms coating, removing solvent with 60 - 150 deg C extent, the coating which is acquired is heated 0.5 - 5 min extent with, the photosensitive layer is formed.

Decides film thickness of photosensitive layer, appropriately according to applied solution concentration, application



ば、0.1~10  $\mu$ m 程度とすることができる。

【0034】

あるいは感光層は、上述したような昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを共蒸着することによって基材上に形成してもよい。

本発明の金属酸化物薄膜パターン形成方法においては、上述したように基材上に形成された感光層の所定の領域に光を照射するパターン露光、次いで加熱乾燥という処理が施される。

【0035】

ここで図面を参照して、本発明のパターン形成方法を説明する。

図1は、本発明の金属酸化物薄膜パターン形成方法の一例の概略を表わす工程断面図である。

【0036】

まず、図1(a)に示すように、基板1上に形成された感光層2に対し、例えば所定のパターンを有するマスク3を介して露光光4を照射してパターン露光を行なう。

なお、マスクを用いずに、レーザー光源等で感光層2を直接走査してパターン露光を行なってもよい。

【0037】

露光光4を照射する光源は、感光層2を感光させるものであれば任意の光源を用いることができる。

換言すれば、露光に用いる光4は、感光層2中に含有される昇華性有機金属錯体を分解または変性して昇華性を消失または抑制するもの、あるいはケイ素系高分子化合物または別途添加した感光剤に光反応を生じさせて、この光反応が引き金となって昇華性有機金属錯体を分解または変性して昇華性を消失または抑制するものであればよい。

具体的には、電子線などを露光光4として用いることができる。

また、露光光4の露光量を制御して感光層の面内あるいは膜厚方向に露光量の傾斜を設けることによって、GI型の光導波路を形成することもできる。

さらに複数の露光ビームの干渉などを利用する

condition and application etc to be possible, it can make for example 0.1~10  $\mu$ m extent.

[0034]

Or sublimed organometallic complex and silicon polymeric compound an above-mentioned way codeposition it does photosensitive layer, it is possible to form on substrate with .

Regarding to metal oxide thin film pattern formation method of this invention, above-mentioned way pattern exposure, which irradiates light to predetermined domain of photosensitive layer which was formed on substrate treatment, thermal drying next is administered.

[0035]

Referring to drawing here, you explain pattern formation method of the this invention.

Figure 1 is step sectional view which displays outline of one example of metal oxide thin film pattern formation method of this invention.

[0036]

First, as shown in Figure 1 (a ), through mask 3 which possesses the for example predetermined pattern vis-a-vis photosensitive layer 2 which was formed on substrate 1, irradiating exposure light 4, it does pattern exposure.

Furthermore, without using mask, scan doing directly photosensitive layer 2 with such as laser light source, it is possible to do pattern exposure.

[0037]

If light source which irradiates exposure light 4 photosensitive layer 2 is something which is exposed to light, light source of option can be used.

If you rephrase, as for light 4 which is used for exposure, disassembly or modified doing sublimed organometallic complex which is contained in the photosensitive layer 2, those which it disappears or controls sublimed, or. Or silicon polymeric compound or causing photoreaction in photosensitizer which is added separately, this photoreaction becoming trigger, disassembly or modified doing sublimed organometallic complex, it should have been something which if it disappears or controls sublimed, or.

Concretely, you can use electron beam etc as exposure light 4.

In addition, controlling exposure dose of exposure light 4, it provides the inclination of exposure dose in in-plane or film thickness direction of photosensitive layer, it is possible also to form optical waveguide of GI type with .

Furthermore forming interference fringe inside photosensitive

ことによって、感光層 2 内に干渉縞を形成して、フォトニックバンドや干渉鏡を形成してもよい。

[0038]

昇華性有機金属錯体の吸収波長の光を露光光 4 として用いれば、この錯体を露光により直接分解することができる。

例えば、 $\text{Al}(\text{AA})_3$  は 280nm 付近にピークをもつ吸収を示し、 $\text{Zr}(\text{AA})_3$  は 300nm 付近にピークをもつ吸収を示すため、300nm 付近の紫外光を照射してパターン露光を行なうことによって露光部の金属錯体を分解することができる。

また、 $\text{Ru}(\text{AA})_3$  などの可視光領域に吸収を有する金属錯体は、例えばケイ素系高分子化合物としてポリシランなどの紫外光領域に強い吸収を有するものを用いる場合に、ケイ素系高分子化合物の吸収に阻害されることなく、金属錯体を効率的に光分解することが可能である。

また光分解を促進するために種々の増感剤を用いてもよい。

各種増感色素を用いることが可能であり、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して 0.1~5%程度とすることができる。

[0039]

本発明のパターン形成方法において、昇華性有機金属錯体は、露光に起因して分解すればよく、必ずしも上述のように露光により直接分解する必要はない。

光を照射することによって、まずケイ素系高分子化合物や他の感光性添加剤が光反応して光反応生成物を生じ、この光反応生成物が前述の昇華性有機金属錯体と反応して錯体の分解が引き起こされてもよい。

例えば、 $\text{Al}(\text{AA})_3$  などのアセチルアセトナト錯体は、シラノール基やフェノール性水酸基などの水酸基によって配位子交換反応を起こす。

そこで、ケイ素系高分子化合物や感光性添加剤として、このような水酸基を露光による光反応の結果生じるものを用いれば、水酸基が昇華性有機金属錯体を良好に分解して、その昇華性を消失させることができる。

[0040]

例えば、ポリシラン類は光酸化によってシラノール基を生成し、ポリシラン類やポリシロキサン類

layer 2 interference etc of the open light beam of plural is utilized with, it is possible to form photo nick band and interference mirror.

[0038]

If it uses light of absorption wavelength of sublimed organometallic complex as exposure light 4 this complex can be disassembled directly with exposure.

for example  $\text{Al}(\text{AA})_3$  shows absorption which has peak in 280 nm vicinity,  $\text{Zr}(\text{AA})_3$  in order to show absorption which has peak in 300 nm vicinity, irradiating ultraviolet light of 300 nm vicinity, does the pattern exposure, it can disassemble metal complex of exposed part with.

In addition,  $\text{Ru}(\text{AA})_3$  when those which possess absorption which is strong in poly silane or other ultraviolet light domain as for example silicon polymeric compound are used, metal complex photodecomposition it does metal complex which possesses absorption in  $\lambda > 3$  or other visible light domain, in efficient without inhibition being done in absorption of silicon polymeric compound, it is possible.

In addition in order to promote photodecomposition making use of various sensitizer it is good.

Various sensitizing dye are used, being possible, it can designate the compounded amount, as 0.1 - 5% extent vis-a-vis silicon polymeric compound.

[0039]

Regarding to pattern formation method of this invention, it is not necessary for the sublimed organometallic complex, originating in exposure, if it should have disassembled, always above-mentioned way, to disassemble directly with exposure.

Light is irradiated with, first silicon polymeric compound and other photosensitive additive doing, photoreaction photoreaction product is caused, this photoreaction product reacts with aforementioned sublimed organometallic complex and disassembly of complex maybe pulled up.

for example  $\text{Al}(\text{AA})_3$  or other acetylacetonate complex causes ligand exchange reaction with silanol group and phenolic hydroxy group or other hydroxy group.

Then, if this kind of hydroxy group result of photoreaction those which it occurs are used with exposure as silicon polymeric compound and photosensitive additive, hydroxy group disassembling sublimed organometallic complex satisfactorily, sublimed it can disappear.

[0040]

for example poly silanes forms silanol group with photooxidation, hydro basis of poly silanes and polysiloxane

のヒドロ基は、光反応によって効率的にシラノール基を生成する。

また同じくポリシラン類やポリシロキサン類の側鎖に導入されたアルコキシ基は、加熱あるいは酸触媒などの存在下、シラノール基を生成する。

この場合、酸触媒などとしては、上述したような光酸発生剤などが用いられる。

【0041】

こうしたメカニズムで昇華性有機金属錯体の昇華性を消失させ得るポリシラン類としては、例えば、ポリジイソプロポキシシラン、ポリジターシャリプトキシシラン、ポリイソプロポキシメチルシラン、ポリターシャリプトキシメチルシラン、ポリターシャリプトキシシラン、ポリメチルシラン、およびポリフェニルシランが挙げられ、ポリシロキサン類としては、ポリジイソプロポキシシロキサン、ポリジターシャリプトキシシロキサン、ポリイソプロポキシメチルシロキサン、ポリターシャリプトキシメチルシロキサン、ポリターシャリプトキシシロキサン、ポリメチルシロキサン、およびポリフェニルシロキサンが挙げられる。

【0042】

また、上述したメカニズムで昇華性有機金属錯体の昇華性を消失させる感光性添加剤としては、例えば、光酸発生剤とターシャリプトキシベンゼンなどのフェノール誘導体やイソプロポキシジフェニルシランなどのシラノール誘導体などの混合物等が挙げられる。

こうした感光性添加剤を配合する場合には、その配合量はケイ素系高分子化合物に対して1~5%程度とすることが望まれる。

【0043】

なお、ターシャリプトキシ基を側鎖に有するポリシラン類およびポリシロキサン類は、光酸発生剤などの潜在性触媒と組み合わせて用いることが好ましい。

有機基は残留した場合には伝搬損失を増大させるおそれがあるが、膜収縮やひび割れを防ぐので厚膜を作製する際には有機基は有効である。

こうした場合、フッ素化した有機基を用いることによって、伝搬損失の増大をある程度抑制することができる。

同様の理由から、成膜性を向上させる目的でポリイミドなどの有機ポリマーを添加する場合も、フッ素かポリイミドなどのフッ素化物を用いること

with photoreaction forms silanol group in efficient.

In addition alkoxy group which similarly is introduced into side chain of poly silanes and polysiloxane, under heating or acid catalyst or other existing, forms the silanol group.

In this case, it can use photo acid generator etc an above-mentioned way as the acid catalyst etc.

【0041】

You can list for example poly diiso professional ポキシ silane、poly di tertiary Bu ibis silane、poly isopropoxy methylsilane、poly tar plain gauze Lee butoxy methylsilane、poly tar plain gauze rib ibis silane、poly methylsilane、and polyphenyl silane sublimed of sublimed organometallic complex as poly silanes which it can disappear with such mechanism, you can list poly diiso professional ポキシ siloxane、poly di tertiary butoxy siloxane、poly isopropoxy methyl siloxane、poly tar plain gauze Lee butoxy methyl siloxane、poly tar plain gauze Lee butoxy siloxane、poly methyl siloxane、and polyphenyl siloxane as polysiloxane.

【0042】

In addition, you can list of for example photo acid generator and blend etc of tertiary butoxy benzene or other phenol derivative and isopropoxy diphenylsilane or other silanol derivative etc sublimed of sublimed organometallic complex as photosensitive additive which disappears with mechanism which description above is done.

When such photosensitive additive is combined, compounded amount makes 1 - 5% extent vis-a-vis silicon polymeric compound, it is desired .

【0043】

Furthermore, it uses poly silanes and polysiloxane which possess tertiary butoxy group in side chain, combining with photo acid generator or other latent catalyst it is desirable .

As for organic group when it remains, there is a possibility of increasing propagation loss, but because film contraction and crack are prevented, when producing thick film etc, organic group is effective.

In case of such, organic group which fluorination is done is used, increase of propagation loss certain extent can be controlled with .

When from similar reason, film forming behavior polyimide or other organic polymer is added with objective which improves, fluorine or polyimide or other fluoride is used, it is

が望まれる。

【0044】

上述したようなパターン露光を施すことによって、感光層の露光部においては、昇華性有機金属錯体に変性して感光層に潜像が形成される。

すなわち、感光層の露光部では昇華性有機金属錯体の昇華性が低減され、場合によっては露光部における昇華性は消失する。

【0045】

こうして潜像が形成された感光層 2 に対し加熱乾燥を行なうことによって、図 1(b)に示すように未露光部 2b の昇華性有機金属錯体 5 は、昇華して感光層 2 から除去される。

ここでの加熱乾燥は、昇華性有機金属錯体の性状に応じて決定されることが好ましいが、一般に昇華温度より高く、分解温度以下に設定され、1 分~5 時間程度行なうことが好ましく、5 分~1 時間程度行なうことがより好ましい。

加熱乾燥に当たっては、昇華性有機金属錯体を熱分解などさせることなく昇華させることが必要である。

したがって、昇華温度が錯体の熱分解温度以下となるように、1 torr 以下程度の真空条件下で加熱乾燥を行なうことが最も好ましい。

【0046】

なお、感光層の露光部 2a に昇華性を維持した金属錯体が残留している場合には、これも同様にして除去される。

その後、必要に応じて用いた露光源や紫外光源等を感光層 2 全面に照射する全面露光、あるいは 200~500 deg C 程度の加熱などの処理を施して、図 1(c)に示すように感光層を無機化してもよい。

これによって、錯体の分解物をケイ素系高分子化合物からなるマトリックスへ良好に定着させたり、ケイ素系高分子化合物マトリックスを無機化して光学特性を向上させることができる。

例えば、ケイ素系高分子化合物マトリックスとしてポリシラン類を用いた場合には、全面露光と加熱乾燥とを行なうことによって、SiO<sub>2</sub> 類似構造への無機化が進行する。

desired .

[0044]

pattern exposure an above-mentioned way is administered, sublimed organometallic complex modified doing, regarding exposed part of photosensitive layer with , latent image is formed to photosensitive layer.

With exposed part of namely, photosensitive layer sublimed of sublimed organometallic complex to be decreased, when depended, sublimed in exposed part disappears.

[0045]

In this way, thermal drying is done vis-a-vis photosensitive layer 2 which latent image was formed as shown in Figure 1 (b) with , sublimed organometallic complex 5 of unexposed part 2b, sublimation doing, is removed from photosensitive layer 2.

As for thermal drying here, is decided according to properties of sublimed organometallic complex is desirable, but it is higher than sublimation temperature generally, it is set by decomposition temperature or less, 1 min~5 hours extent does it is desirable , 5 min~1 hour extent it does, it is more desirable .

At time of thermal drying, sublimation it does without thermal decomposition etc doing sublimed organometallic complex it is necessary .

Therefore, in order for sublimation temperature to become thermal decomposition temperature or less of complex, thermal drying is done under vacuum condition of 1 torr or less extent, it is most desirable.

[0046]

Furthermore, when metal complex which maintains sublimed in exposed part 2a of photosensitive layer has remained, it is removed this in same way.

After that, according to need administering entire surface exposure or heating or other treatment of 200 - 500 deg C extent which irradiate exposure source and the ultraviolet light source etc which are used to photosensitive layer 2 entire surface, as shown in Figure 1 (c) , the inorganic it is possible to convert photosensitive layer.

Now, degradation product of complex becoming fixed satisfactorily to matrix which consists of silicon polymeric compound, to inorganic converting silicon polymeric compound matrix optical property it can improve.

When polysilanes is used as for example silicon polymeric compound matrix, entire surface it exposes and thermal drying , inorganic conversion to SiO<sub>2</sub> similar structure advances due to .

【0047】

この工程を行なうことによって、昇華性有機金属錯体が分散するマトリックスが、多孔質ではない緻密な樹脂膜となるために、加工精度がよく微細なパターンも形成可能となる。

【0048】

以上のように、本発明のパターン形成方法を用いることによって、ケイ素酸化物薄膜に他の金属元素がドーピングされてなるパターンを簡便に形成することができる。

パターン状に形成された金属酸化物薄膜に対し RIE 工程によりプラズマエッチングを行なった場合には、含有される金属種によってエッチング耐性が異なるため、このパターンをエッチングマスクとして用いることができる。

こうして、パターンの下層に設けられた被加工薄膜を、形成したパターン通りのポジあるいはネガ像にエッチングすることができ、半導体微細加工に用いられる表面イメージング法への応用が可能である。

【0049】

図 2 には、こうした方法の一例を模式的に表わす工程断面図を示す。

まず、図 2(a)に示すように、基材 1 上に微細加工の対照となる薄膜(被加工薄膜)6、および上述したような感光層 2 を順次形成し、所定のパターンを有するマスク 3 を介して露光光 4 を照射してパターン露光を行なう。

被加工薄膜 6 の材質は特に限定されず、例えばスピンコーティング法、ディップコーティング法、CVD 法、およびスパッタリング法等を用いて 0.1~10  $\mu\text{m}$  程度の膜厚で形成することができる。

次いで、加熱乾燥、必要に応じて後処理を行なって被加工薄膜 6 上の感光層 2 にパターンの潜像を形成する。

しかる後、この潜像が形成された感光層 2 をエッチングマスクとして用いて、図 2(b)に示すように適切なエッチング方法によりプラズマ 7 でエッチングすることによって、図 2(c)に示すように微細加工された被加工薄膜 6a が得られる。

エッチング方法としては加工精度が優れている点からドライエッチング法が好ましく、さらには異方性ドライエッチング法が好ましい。

【0050】

【0047】

This step is done, matrix which sublimed organometallic complex disperses due to, because it becomes dense resin film which is not a porous, machining accuracy to be good microscopic pattern becomes formable.

【0048】

Like above, pattern formation method of this invention is used, other metal element the dope being done in silicon oxide thin film by , pattern which becomes can be formed simply.

Vis-a-vis metal oxide thin film which was formed to patterned state when plasma etching was done with RIE step , because etching resistance differs in metal type which is contained, you can use this pattern as etching mask.

In this way, etching it does in positive or negative image of according to pattern, formed suffering processing thin film which is provided in bottom layer of pattern, application to surface imaging method which it is possible , is used for semiconductor microfabrication is possible.

【0049】

step sectional view which displays one example of such method in schematic is shown in Figure 2 .

First, as shown in Figure 2 ( a ), thin film which becomes contrast of microfabrication on substrate 1 (Suffering processing thin film ) sequential it forms photosensitive layer 2 6, and an above-mentioned way, through mask 3 which possesses predetermined pattern irradiating exposure light 4, it does pattern exposure.

material of suffering processing thin film 6 especially cannot be limited, can form with film thickness of 0.1 - 10;  $\mu\text{m}$  extent making use of for example spin coating method、 dip coating method、 CVD method、 and sputtering method etc.

Next, doing thermal drying、 according to need post-treatment, it forms latent image of pattern in photosensitive layer 2 on suffering processing thin film 6.

After that, as shown in Figure 2 ( b ) as etching mask using photosensitive layer 2 where this latent image was formed, etching it does with plasma 7, with appropriate etching method as shown in Figure 2 ( c ) with , the suffering processing thin film 6a which microfabrication is done is acquired.

dry etching method is desirable from point where machining accuracy is superior as etching method, furthermore anisotropic dry etching method is desirable.

【0050】

あるいは、本発明のパターン形成方法によって形成された金属酸化物薄膜パターンを用いて、微細な金属配線パターンを形成することも可能である。

感光層中に含有される金属種が Pd、Pt、Rh、または Ru の場合には、無電解めっきの触媒作用を有するので、次のようにして金属配線パターンを形成することができる。

すなわち、前述の図 1(c) に示したようなケイ素酸化物薄膜中にこれらの金属種が含有された部分と含有されない部分とからなるパターンを、めっき浴に浸漬させることによって、金属種が含有されている部位では、この金属種が触媒となってケイ素酸化物薄膜の表面が無電解めっきされる。

この場合、めっき浴は前述の金属種によって無電解めっきが進行するものであれば、任意のものが用いられる。

一方、上記金属種が含有されない、あるいは非常に少ない部位は無電解めっきされず、これによって図 3 に示すような金属配線パターン 9 を形成することができる。

このように金属配線パターンを形成する場合には、ケイ素酸化物薄膜は必ずしも無機化させる必要はない。

【0051】

また、配線パターンがあまり微細でない場合には、ケイ素系高分子化合物と昇華性有機金属錯体との混合溶液を塗布して感光層を形成する代わりに、ケイ素系高分子化合物の微粒子からなる多孔質膜を形成し、この多孔質膜に昇華性有機金属錯体の溶液を含浸させるなどして吸着させたものを用いてもよい。

また、こうした微粒子として、金属酸化物微粒子を用いることもできる。

【0052】

本発明を用いると、以上述べたように伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた微細屈折率パターンなどの金属酸化物薄膜パターンを、簡便に形成することが可能となる。

【0053】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

Or, also it is possible to form microscopic metallization pattern making use of metal oxide thin film pattern which was formed with pattern formation method of this invention.

When metal type which is contained in photosensitive layer Pd、Pt、Rh、 or it is a Ru, because it possesses catalysis of electroless plating, metallization pattern can be formed following way.

portion where these metal type are contained in kind of silicon oxide thin film which is shown in namely, aforementioned Figure 1 (c) with site where the metal type is contained it soaks by, this metal type becoming catalyst, surface of silicon oxide thin film electroless plating is done pattern which consists of portion which is not contained, in plating bath.

In this case, if plating bath is something which electroless plating advances with aforementioned metal type, it can use those of option.

On one hand, or very little site where above-mentioned metal type is not contained, is not done, electroless plating, can form metallization kind of pattern 9 which with this is shown in Figure 3.

This way when metallization pattern is formed, as for silicon oxide thin film it is not necessary always to inorganic to convert.

【0051】

In addition, when metallization pattern is not fine excessively, coating fabric doing mixed solution of silicon polymeric compound and sublimed organometallic complex, making use of those where instead of forming photosensitive layer, it forms porous film which consists of fine particle of silicon polymeric compound, impregnate solution of the sublimed organometallic complex in this porous film and such as doing adsorb it is good.

In addition, it is possible also to use metal oxide fine particle, as such fine particle.

【0052】

When this invention is used, as above expressed, propagation loss becomes small, with simply forms fine index of refraction pattern or other metal oxide thin film pattern which is superior in heat resistance, possible.

【0053】

[Embodiment of the Invention]

this invention is explained concretely below on basis of Working Example.

なお、以下の例は具体的に説明するためのものであって、本発明の実施態様や発明範囲を限定するものではない。

(実施例 1)

本実施例では、光導波路幅  $20\mu\text{m}$ 、分岐導波路のピッチ  $250\mu\text{m}$  の 2 分岐導波路パターンを有するフォトマスクを用いて、本発明の方法により  $20\times 1\mu\text{m}$  の矩形断面を有する 2 分岐光導波路素子を製造した。

【0054】

まず、昇華性有機金属錯体としての  $\text{Zr}(\text{AA})_4$  を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して 10wt% の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。

得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピンコーティング法によって塗布し、 $100\text{ deg C}$  で 1 分加熱することにより溶媒を除去して、膜厚約  $1\mu\text{m}$  の感光層を作製した。

【0055】

得られた感光層に上述したフォトマスクを用いて波長  $300\text{nm}$  の紫外光を照射(照射量:  $1\text{W}/\text{cm}^2$ )して、潜像を形成した。

照射後、感光層の露光部においては、 $\text{Zr}(\text{AA})_4$  に起因する  $300\text{nm}$  付近の吸収が消失したのを確認した。

【0056】

潜像が形成された感光層は、 $150\text{ deg C}$ 、 $10^{-2}\text{ torr}$  で 1 時間、真空加熱乾燥を行なった。

次いで、波長  $300\text{nm}$  の紫外光で全面露光(照射量:  $1\text{W}/\text{cm}^2$ )し、さらに  $450\text{ deg C}$  で 30 分間加熱することにより、コア層を形成した。

得られたコア層の上面にポリシラザン溶液をスピンコートし、 $450\text{ deg C}$  で 30 分間加熱することにより上部クラッド層を形成して光導波路素子を得た。

【0057】

作製した光導波路素子においては、露光部と未露光部との屈折率差が 3.2% であった。

波長  $670\text{nm}$  での伝送損失は、 $0.06\text{dB}/\text{cm}$  と比較的良好な値を示し、空気中で  $450\text{ deg C}$ 、5 時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことか

Furthermore, example below with those in order to explain concretely, is not embodiment of this invention and something which limits invention range.

(Working Example 1)

With this working example, two branches optical waveguide element which possesses rectangular cross section of  $20\times 1\mu\text{m}$  making use of photomask which possesses two branches waveguide pattern of the pitch  $250\mu\text{m}$  of optical waveguide width  $20\mu\text{m}$ 、branch waveguide, with method of this invention was produced.

[0054]

First, it mixed at ratio of 10 wt% vis-a-vis poly diisopropyl siloxane, Zr as sublimed organometallic complex ( $\text{AA}$ )<sub>4</sub>, as silicon polymeric compound melted this blend in toluene and manufactured toluene solution.

On glass substrate coating fabric it did toluene solution which it acquires with spin coating method, removing solvent by 1 min heating with  $100\text{ deg C}$ , it produced photosensitive layer of film thickness approximately  $1\mu\text{m}$ .

[0055]

Irradiating ultraviolet light of wavelength  $300\text{nm}$  making use of photomask which the description above is done to photosensitive layer which it acquires, (irradiation dose:  $1\text{W}/\text{cm}^2$ ), it formed latent image.

After irradiating, regarding exposed part of photosensitive layer, Zr ( $\text{AA}$ ) you verified that absorption of  $300\text{nm}$  vicinity which originate in <sub>4</sub> disappears.

[0056]

photosensitive layer where latent image was formed did 1 hour, vacuum heating and drying with  $150\text{ deg C}$ ,  $10^{-2}\text{ torr}$ .

Next, entire surface exposure (irradiation dose:  $1\text{W}/\text{cm}^2$ ) it did with ultraviolet light of wavelength  $300\text{nm}$ , it formed core layer furthermore by 30 min heating with  $450\text{ deg C}$ .

spin coating it did polysilazane solution in upper surface of core layer which it acquires forming upper part cladding layer by 30 min heating, with  $450\text{ deg C}$  it acquired the optical waveguide element.

[0057]

refractive index difference of exposed part and unexposed part was 3.2% regarding optical waveguide element which it produces.

transport loss with wavelength  $670\text{nm}$   $0.06\text{dB}/\text{cm}$  shows satisfactory value relatively, in the air as much as  $450\text{ deg C}$ , 5 hours heating later for most part from the fact that it is not

ら、十分な耐熱性を有していることがわかった。

さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

(実施例 2)

ケイ素系高分子化合物としてポリジイソプロポキシシランを用いた以外は、前述の実施例 1 と同様にして光導波路を作製した。

【0058】

作製した光導波路素子においては、露光部と未露光部との屈折率差が 3.4%であった。

波長 670nm での伝送損失は、0.07dB/cm と比較的良好な値を示し、空気中で 450 deg C、5 時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。

さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

(実施例 3)

昇華性有機金属錯体として、 $Zr(AA)_4$  の代わりにそれぞれ、 $Al(AA)_3$ 、 $In(AA)_3$ 、 $La(AA)_3$ 、 $Mg(AA)_2$ 、および  $Th(AA)_4$  を用いたほかは、前述の実施例 1 と同様にして光導波路素子を作製した。

【0059】

作製した光導波路素子は、露光部と未露光部との屈折率差が 3% 以上あり、伝送損失は波長 670nm および  $1.3 \mu m$  において、いずれも 0.1dB/cm 以下の良好な光伝送特性を示した。

また、空気中で 450 deg C、5 時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。

さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

(実施例 4)

昇華性有機金属錯体として、 $Zr(AA)_4$  の代わりにそれぞれ、 $In(AA)_3$ 、 $La(AA)_3$ 、 $Mg(AA)_2$ 、および  $Th(AA)_4$  を用いたほかは、前述の実施例 2 と同様にして光導波路素子を作製した。

change, has had sufficient heat resistance in characteristic, understood.

Furthermore, it was verified that also difference of thermal expansion ratio of the waveguide pattern and substrate is small.

(Working Example 2 )

Other than using poly diisopropyl silane as silicon polymeric compound, optical waveguide was produced to similar to aforementioned Working Example 1.

【0058】

refractive index difference of exposed part and unexposed part was 3.4% regarding optical waveguide element which it produces.

transport loss with wavelength 670 nm 0.07 dB/cm shows satisfactory value relatively, in the air as much as 450 deg C, 5 hours heating later for most part from the fact that it is not change, has had sufficient heat resistance in characteristic, understood.

Furthermore, it was verified that also difference of thermal expansion ratio of the waveguide pattern and substrate is small.

(Working Example 3 )

As sublimed organometallic complex,  $Zr(AA)_4$  respectively,  $Al(AA)_3$ 、 $In(AA)_3$ 、 $La(AA)_3$ 、 $Mg(AA)_2$ 、and  $Th(AA)_4$  besides it uses  $Zr(AA)_4$ , optical waveguide element was produced in substituting to similar to the aforementioned Working Example 1.

【0059】

optical waveguide element which it produces refractive index difference with of exposed part and unexposed part was 3% or more, transport loss in each case showed satisfactory light transport quality of 0.1 dB/cm or less in wavelength 670 nm and  $1.3 \mu m$ .

In addition, in air as much as 450 deg C, 5 hours heating later for the most part from the fact that it is not change, has had sufficient heat resistance in characteristic, understood.

Furthermore, it was verified that also difference of thermal expansion ratio of the waveguide pattern and substrate is small.

(Working Example 4 )

As sublimed organometallic complex,  $Zr(AA)_4$  respectively,  $In(AA)_3$ 、 $La(AA)_3$ 、 $Mg(AA)_2$ 、and  $Th(AA)_4$  besides it uses  $Zr(AA)_4$ , optical waveguide element was produced in substituting to similar to the aforementioned Working Example 2.



【0060】

作製した光導波路素子は、露光部と未露光部との屈折率差が 3%以上あり、伝送損失は波長 670nm および 1.3  $\mu$  m において、いずれも 0.1dB/cm 以下の良好な光伝送特性を示した。

また、空気中で 450 deg C、5 時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。

さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

(実施例 5)

昇華性有機金属錯体として  $Zr(AA)_4$  の代わりに  $Al(AA)_3$  を用いた以外は、前述の実施例 1 と同様にして光導波路素子を作製した。

【0061】

作製した光導波路素子は、露光部と未露光部との屈折率差が 1%以上あり、伝送損失は波長 670nm および 1.3  $\mu$  m において、いずれも 0.1dB/cm 以下の良好な光伝送特性を示した。

また、空気中で 450 deg C、5 時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。

さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

(実施例 6)

本実施例においては、膜厚方向の微細屈折率分布パターンを形成した。

【0062】

昇華性有機金属錯体としての  $Al(AA)_3$  を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して 10wt%の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。

得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピンコーティング法によって塗布し、100 deg C で 1 分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約 5  $\mu$  m の感光層を作製した。

【0063】

similar to aforementioned Working Example 2.

【0060】

optical waveguide element which it produces refractive index difference with of exposed part and unexposed part was 3% or more, transport loss in each case showed satisfactory light transport quality of 0.1 dB/cm or less in wavelength 670 nm and 1.3  $\mu$  m.

In addition, in air as much as 450 deg C、5 hours heating later for the most part from fact that it is not change, has had sufficient heat resistance in characteristic, understood .

Furthermore, it was verified that also difference of thermal expansion ratio of the waveguide pattern and substrate is small.

(Working Example 5 )

As sublimed organometallic complex  $Zr(AA)_4$  other than using  $Al(AA)_3$ , optical waveguide element was produced in substituting to similar to the aforementioned Working Example 1.

【0061】

optical waveguide element which it produces refractive index difference with of exposed part and unexposed part was 1% or more, transport loss in each case showed satisfactory light transport quality of 0.1 dB/cm or less in wavelength 670 nm and 1.3  $\mu$  m.

In addition, in air as much as 450 deg C、5 hours heating later for the most part from fact that it is not change, has had sufficient heat resistance in characteristic, understood .

Furthermore, it was verified that also difference of thermal expansion ratio of the waveguide pattern and substrate is small.

(Working Example 6 )

Regarding this working example, fine refractive index distribution pattern of film thickness direction was formed.

【0062】

It mixed at ratio of 10 wt% vis-a-vis poly diisopropyl siloxane,  $Al$  as sublimed organometallic complex  $Al(AA)_3$ , as silicon polymeric compound melted this blend in toluene and manufactured toluene solution.

On glass substrate coating fabric it did toluene solution which it acquires with spin coating method, removing solvent by 1 min extent heating, with 100 deg C it produced photosensitive layer of film thickness approximately 5  $\mu$  m.

【0063】

光源として波長 266nm のレーザー光を用い、2 軸のビーム光をそれぞれ感光層の両面から基板に対して入射角 60°、ビーム光軸の交差角 120° で入射させて露光した。

なお、照射スポット径は約 100  $\mu$ m とした。

【0064】

露光後の感光層は、150°、 $10^{-2}$  torr で 1 時間真空加熱乾燥した。

真空加熱乾燥後、波長 300nm の紫外光で全面露光(照射量:1W/cm<sup>2</sup>)し、さらに 450 deg C で 30 分間加熱した。

【0065】

得られた膜の照射部位におけるアルミニウム元素の Depth Profile を XPS 測定により測定した。

その結果、照射部位の膜厚方向に周期的なアルミニウム元素含有率の変化が観測され、感光層の膜厚方向にも屈折率分布を形成できることがわかった。

(実施例 7)

本実施例においては、表面イメージング法により微細パターンを形成した。

【0066】

昇華性有機金属錯体としての Pt(AA)<sub>2</sub> を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して 10wt% の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。

【0067】

一方、シリコン基板上に膜厚 0.7  $\mu$ m の架橋ノボラック樹脂膜を形成し、この樹脂膜上に前述のトルエン溶液をスピンコーティング法によって塗布し、100 deg C で 1 分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約 0.1  $\mu$ m の感光層を作製した。

【0068】

作製した感光層に 0.5  $\mu$ m のラインアンドスペースパターンのフォトマスクを用いて波長 300nm の紫外光を照射(照射量:1W/cm<sup>2</sup>)して、潜像を形成した。

【0069】

潜像が形成された感光層は、150 deg C、

Making use of laser light of wavelength 266 nm as light source, incidence doing the beam light of dual shaft with incident angle 60 deg and cross angle 120 deg of the beam optical axis from both surfaces of respective photosensitive layer vis-a-vis substrate, itexposed.

Furthermore, lighting spot diameter made approximately 100;mu m.

【0064】

150 deg, 1 hour vacuum heating and drying it did photosensitive layer after exposing, with  $10^{-2}$  torr.

After vacuum heating and drying, entire surface exposure (irradiation dose:1 W/cm<sup>2</sup>) it did with ultraviolet light of wavelength 300 nm, furthermore 30 min heated with 450 deg C.

【0065】

Depth profile of aluminum element in irradiated site of film which it acquires was measured due to XPS measurement .

As a result, change of periodic aluminum element content was observed by film thickness direction of the irradiated site, can form refractive index distribution understood even in film thickness direction of the photosensitive layer.

(Working Example 7)

Regarding this working example, fine pattern was formed with surface imaging method .

【0066】

It mixed at ratio of 10 wt% vis-a-vis poly diiso professional ポキシ siloxane, Pt as sublimed organometallic complex (AA ) <sup>2</sup>, as silicon polymeric compound melted this blend in toluene and manufactured toluene solution.

【0067】

On one hand, it formed crosslinking novolak resin film of film thickness 0.7 ;mu m on silicon substrate, on this resin film coating fabric did aforementioned toluene solution with the spin coating method , removing solvent by 1 min extent heating, with 100 deg C it produced photosensitive layer of film thickness approximately 0.1;mu m.

【0068】

Irradiating ultraviolet light of wavelength 300 nm to photosensitive layer which it produces making use of photomask of line and space pattern of 0.5;mu m, (irradiation dose:1 W/cm<sup>2</sup>), it formed latent image.

【0069】

photosensitive layer where latent image was formed, 1 hour

$10^{-2}$  torr で 1 時間真空加熱乾燥してパターンを形成した。

このパターン形成した薄膜を塩素ガスを用いた反応性イオンエッチングによりドライエッチング処理して、ノボラック樹脂膜を微細加工を行なった。

その結果、約  $0.5 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースでノボラック樹脂膜をパターンニングすることができた。

#### (実施例 8)

本実施例においては、微細金属配線パターンを形成した。

#### 【0070】

昇華性有機金属錯体としての  $\text{Pt}(\text{AA})_2$  を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して 10wt% の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。

得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピコーティング法によって塗布し、 $100 \text{ deg C}$  で 1 分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約  $1 \mu\text{m}$  の感光層を作製した。

#### 【0071】

作製した感光層に  $5 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンのフォトマスクを用いて波長  $300\text{nm}$  の紫外光を照射(照射量:  $1 \text{ W/cm}^2$ )して、潜像を形成した。

#### 【0072】

潜像が形成された感光層は、 $150 \text{ deg C}$ 、 $10^{-2}$  torr で 1 時間真空加熱乾燥してパターンを形成した。

このパターン形成した薄膜を、ニッケル無電界メッキ浴に浸漬して、Pt を含有したパターン部位に膜厚  $1 \mu\text{m}$  のニッケル薄膜を析出させたと、良好なニッケル電極パターンが形成された。

#### (実施例 9)

まず、ガラス基板上にシリカ微粒子(平均粒子径約  $20\text{nm}$ )をスqueegee印刷法によって厚さ  $1 \mu\text{m}$  に塗布して多孔質膜を形成し、この多孔質膜に  $\text{Pt}(\text{AA})_2$  を吸着させて感光層を形成した。

こうして得られた感光層を用いた以外は、前述の実施例 8 と同様にしてパターン形成を行ったところ、良好なニッケル電極パターンが形成され

vacuum heating and drying doing with  $150 \text{ deg C}$ 、 $10^{-2}$  torr, formed pattern.

dry etching treating thin film which this pattern formation is done with reactive ion etching which uses chlorine gas, novolak resin film it did microfabrication.

As a result, novolak resin film patterning is done with line and space of approximately  $0.5 \mu\text{m}$ , it was possible.

#### (Working Example 8)

Regarding this working example, fine metallization pattern was formed.

#### 【0070】

It mixed at ratio of 10 wt% vis-a-vis poly diiso professional ポキシ siloxane, Pt as sublimed organometallic complex (AA)  $<\text{sub}>2$ , as silicon polymeric compound melted this blend in toluene and manufactured toluene solution.

On glass substrate coating fabric it did toluene solution which it acquires with spin coating method, removing solvent by 1 min extent heating, with  $100 \text{ deg C}$  it produced photosensitive layer of film thickness approximately  $1 \mu\text{m}$ .

#### 【0071】

Irradiating ultraviolet light of wavelength  $300 \text{ nm}$  to photosensitive layer which it produces making use of photomask of line and space pattern of  $5 \mu\text{m}$ , (irradiation dose:  $1 \text{ W/cm}^2$ ), it formed the latent image.

#### 【0072】

photosensitive layer where latent image was formed, 1 hour vacuum heating and drying doing with  $150 \text{ deg C}$ 、 $10^{-2}$  torr, formed pattern.

Soaking thin film which this pattern formation is done, in nickel no electric field plating bath, when it precipitated nickel thin film of film thickness  $1 \mu\text{m}$  to pattern part rank which contains Pt, satisfactory nickel electrode pattern was formed.

#### (Working Example 9)

First, on glass substrate with squeegee printing method coating fabric doing silica fine particle (average particle diameter approximately  $20 \text{ nm}$ ) in thickness  $1 \mu\text{m}$ , it formed porous film, Pt (AA)  $<\text{sub}>2$  adsorbed into this porous film and formed photosensitive layer.

In this way, other than using photosensitive layer which is acquired, when the pattern formation was done to similar to aforementioned Working Example 8, the satisfactory nickel

た。

【0073】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトニックバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成し得る、金属酸化物薄膜パターンを簡便に形成する方法およびこれに用いられるパターン形成用組成物が提供される。

【0074】

本発明は、半導体微細加工プロセスに用いられる表面イメージング法や金属配線パターン形成などにも極めて好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のパターン形成方法の一例を模式的に表わす工程断面図。

【図2】

本発明のパターン形成方法の他の例を模式的に表わす工程断面図。

【図3】

本発明の方法により形成された金属配線パターンの一例を模式的に表わす断面図。

【符号の説明】

1

基材

2

感光層

2a

露光部

2b

未露光部

3

マスク

4

露光光

electrode pattern was formed.

[0073]

[Effects of the Invention]

As above explained, according to this invention, method which can form optical waveguide and photo nick band, interference mirror or other refractive index distribution of the inorganic type to which propagation loss is small, is superior in heat resistance, metal oxide thin film pattern simply forms and composition for pattern formation which is used for this are offered.

[0074]

As for this invention, be able to use for quite ideal even in surface imaging method and metallization pattern formation etc which are used for semiconductor microfabrication process, industrial value is tremendous.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

step sectional view. which displays one example of pattern formation method of this invention in the schematic

[Figure 2]

step sectional view. which displays other example of pattern formation method of the this invention in schematic

[Figure 3]

sectional view. which displays one example of metallization pattern which was formed by method of this invention in schematic

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

substrate

2

photosensitive layer

2 a

exposed part

2 b

unexposed part

3

mask

4

exposure light

5

昇華性有機金属錯体

5

sublimed organometallic complex

6

被加工薄膜

6

Suffering processing thin film

7

プラズマ

7

plasma

9

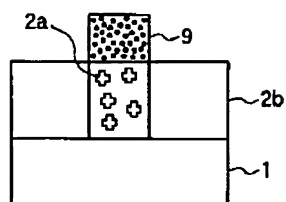
金属配線パターン

9

metallization pattern

Drawings

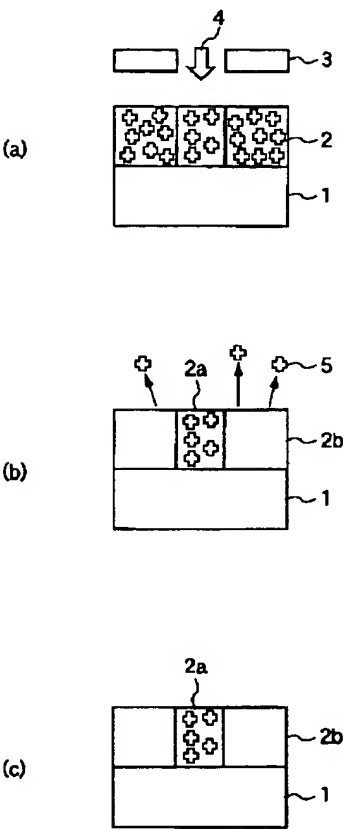
【図3】



[Figure 3]

【図1】

[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]

